

PAT-NO: JP402024368A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02024368 A
TITLE: MEDICATED PRINTING INK

PUBN-DATE: January 26, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAITO, HACHIRO	
MATSUI, TOSHIMICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON PETROCHEM CO LTD	N/A
KK SHOWA INK KOGYOSHO	N/A

APPL-NO: JP63176441

APPL-DATE: July 14, 1988

INT-CL (IPC): C09 D 011/02

US-CL-CURRENT: 257/355 , 523/102

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a **medicated** printing ink having a prolonged life of effectiveness in use and capable of effectively releasing most of the contained chemicals by adding a **medicated** thermoplastic powder to a printing ink.

CONSTITUTION: The title ink contains a **medicated** thermoplastic powder. As the thermoplastic, an ethylene/vinyl acetate copolymer, an ethylene/(meth) acrylate copolymer or the like is desirable from the viewpoint of compatibilities with the chemicals. Examples of the chemicals include perfumes, rust preventives, mildewproofing agents, antiseptics and insect repellents. From the viewpoint of the printability of ink and the effectiveness of chemicals, etc., it is desirable that the mean particle diameter of the particles is in the

⑯ 公開特許公報 (A) 平2-24368

⑮ Int. Cl.⁵
C 09 D 11/02識別記号 庁内整理番号
PTH A 7038-4J

⑯ 公開 平成2年(1990)1月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑯ 発明の名称 薬剤含有印刷インキ

⑰ 特願 昭63-176441
⑰ 出願 昭63(1988)7月14日

⑯ 発明者 斎藤 八郎 神奈川県横須賀市安浦町3丁目19番地

⑯ 発明者 松井 利通 京都府城陽市平川室木56-1

⑯ 出願人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

⑯ 出願人 株式会社昭和インク工業所 京都府京都市伏見区下鳥羽城ノ越町135

⑯ 代理人 弁理士 前島 肇

明細書

1. 発明の名称

薬剤含有印刷インキ

2. 特許請求の範囲

(1) 薬剤含有熱可塑性プラスチック粉粒体を配合してなる薬剤含有印刷インキ。

(2) 前記プラスチックが、カルボキシル基を有するエチレン共重合体もしくはそれらの1種と他のプラスチックとの混合物である請求項(1)に記載の薬剤含有印刷インキ。

(3) 前記カルボキシル基を有するエチレン共重合体がエチレン-酢酸ビニル共重合体またはエチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体である請求項(1)または請求項(2)に記載の薬剤含有印刷インキ。

(4) 前記薬剤が、香料、防錆剤、防歯剤、防腐剤、防虫剤、防鼠剤、消臭剤、殺虫剤、忌避剤および防汚剤のいずれか、あるいはそれらの混合物である請求項(1)から請求項(3)のいずれかに記載の薬剤含有印刷インキ。

(5) 前記粉粒体の平均粒径が1μm~1mmの範囲である請求項(1)から請求項(4)のいずれかに記載の薬剤含有印刷インキ。

(6) 前記粉粒体の配合量が5~90重量%の範囲である請求項(1)から請求項(5)のいずれかに記載の薬剤含有印刷インキ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、合成樹脂成形品、紙製品、布製品、皮革製品、木もしくは竹等の木製品、陶器、磁器、ガラス製品、金属等の物品、室内の壁面等に適用し得る、薬効の寿命が長い薬剤含有印刷インキに関するものである。

〔従来の技術〕

従来、薬剤を配合したインキとしては、薬剤を直接配合したもの(実開昭62-572号等)、もしくは薬剤をサイクロデキストリンで包接したものの配合(実開昭61-102598号、実開昭61-103324号等)、薬剤を多孔性物質に吸着せしめたものあるいは薬剤を内包したマイ

クロカブセル等を配合したもの（特公昭51-15769号）等がある。

【発明が解決しようとする課題】

しかしこれらの従来の方法、例えば、薬剤を直接配合したものは、印刷中に薬剤が蒸発、揮散して薬効の寿命が短く、サイクロデキストリンを用いる方法では、大部分の薬剤が包接されたままで薬効を充分に発揮することができない。また、吸着法では、やはり薬効の寿命が不十分であり、マイクロカブセル法では、マイクロカブセルを破壊するという後操作が伴わなければ薬効が発揮されないと種々の問題を有している。

本発明は上記のような問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果なされたものである。即ち、本発明の目的は、使用時における薬効の発現寿命が長く、含有されている薬剤の大部分が有効に放散され、特別な後操作なしに薬効を発現し得る印刷インキを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明の薬剤含有印刷インキとは、薬剤含有然

テル共重合体等が薬剤との相溶性を有する点で好ましい。

本発明の薬剤含有プラスチック粉粒体に含有させる薬剤とは、香料、防錆剤、防黴剤、防腐剤、防虫剤、防鼠剤、消臭剤、殺虫剤、忌避剤および防汚剤等である。

上記薬剤の代表的な例を以下に列挙する。

香料には、天然香料と人造香料とがあり、天然香料としては、ジャコウ（麝香）、シベット（靈猫香）、カストル（海狸香）およびアンバーグリス（竜涎香）等の動物性香料、ラベンダー油、ハッカ油、レモン油、オレンジ油、ローズ油、樟脑油、白檀油、精油等の植物精油からなる植物性香料がある。

また、人造香料としては、テルペン化合物または芳香族化合物等からなる合成香料、あるいは精油から主として分留によって成分を分けた单離香料、その他各種の单離香料、合成香料、天然香料などを混合して実用に適するように調整した調合香料などを包含する。

可塑性プラスチックを含む粉粒体を配合したことを特徴とするものである。

本発明の然可塑性プラスチック粉粒体としては、石油樹脂、ポリブテン、ポリメタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン系樹脂、天然ゴムまたは合成ゴムの未加硫ゴム、カルボキシル基含有エチレン共重合体、高・中・低密度のエチレン単独重合体、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチルベンテン-1等の単独重合体、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン等のα-オレフィンの相互共重合体等のポリオレフィン系樹脂およびそれらの不飽和カルボン酸またはその誘導体による変性物、ナイロン-6等のポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエステル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物およびそれらの混合物等を粉粒化したものが挙げられる。

これらの中でも、特にカルボキシル基含有エチレン共重合体、とりわけエチレン-酢酸ビニル共重合体およびエチレン-(メタ)アクリル酸エス

防錆剤としては、ジシクロヘキシルアンモニウム亜硝酸塩、シクロヘキシルアンモニウム炭酸塩、イソブロビルアンモニウム安息香酸塩、ジイソブロビルアンモニウムコハク酸塩等のような有機アミンの無機および有機酸塩、安息香酸やナフトール酸のような芳香族酸、カブリル酸、ベラルゴン酸、カブリン酸のような炭素数6~10の脂肪酸、ベンゾトリアゾール、メチルベンゾトリアゾールのような複素環式アミン、ジニトロベンゼン、ニトロナフタレンのようなニトロ置換芳香族化合物、ヘキサメチレンテトラミンおよびその誘導体などが挙げられ、これらの1種または2種以上の混合物が使用される。

また、前記のその他の薬剤の具体例としては、ソルビン酸、デヒドロ酢酸等の食品用防腐剤、サイアベンダソール、バイナジン、α-ブロムシンナムアルデヒド（B C A）等の防黴剤、DDT剤、B H C 剤、ドリン剤、バラチオン剤、DDVP剤、PGP剤等の防虫、殺虫剤、ホルマリン、サリチル酸、クレオソート、フェノール、ニトロフラゾ

ン、ニトロフリルアクリル酸アミド等の殺菌剤、ナラマイシン（商品名：田辺製薬社製）、ラムタリン（商品名：松下電工社製）、コトマイシン（商品名：大阪化成社製）等の防鼠剤、酢酸フェニル水銀、オレイン酸フェニル水銀、ナフテン酸銅、オレイン酸銅等の防汚剤等が挙げられ、これらの薬剤は、目的、用途等により、2種以上を混合して使用しても良い。

薬剤をプラスチックに含有させる方法としては、プラスチックと薬剤とを通例の混練機または押出機内で溶融混合してもよいが、薬剤が香料等のように液体の場合には、その薬剤と相溶性のあるプラスチックを前記薬剤に直接浸漬含浸させることができる。また、防錆剤等のような固体の場合には、薬剤を適当な溶媒に溶解した溶液に、前記薬剤と相溶性のあるプラスチックを浸漬含浸させることもできる。

また本発明においては、薬剤の含浸はプラスチックの粉粒化の前後のいずれでも良い。

プラスチックの粉粒化の方法は、機械的粉碎、

例えば、樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂および1液または2液反応型樹脂等が使用できる。

着色剤としては、有機着色顔料、無機着色顔料、染料、金属粉や炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の体质顔料等も使用できる。

配合剤としては、有機および無機発泡剤、可塑剤、安定剤、消泡剤、ワックスまたはシリコーン等のスリップ剤、防腐剤、防黴剤、レベリング剤、シリカ等の消泡剤、中空粉体、プラスチック粒子等が挙げられる。

ここでいう印刷インキとは、オフセット、グラビア、凸版、フレキソ、シルクスクリーン等の印刷機械を使用して基材にベタ刷りまたは図柄などを印刷するための透明インキまたは着色インキをいう。

本発明薬剤含有印刷インキの組成の一例を示せば以下の通りである。

溶剂析出等、従来採用されている適宜の方法を用いればよい。粉粒体の平均粒径は配合したインキの印刷適性や薬剤の効果などの観点から $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ 1 mm の範囲が適当である。粉粒体の粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満では薬効の寿命が短くなり、かつコスト高になる。一方、粉粒体の粒径が 1 mm を越える場合には、有効に薬効が発揮されないまま残存する薬剤の量が多くなる虞れがあるので好ましくない。

また、粉粒体の密度も重要であり、密度が 0.5 ～ 2.0 g/cm^3 の範囲にあることが好ましい。密度がこの範囲外になるとインキの安定性が悪くなり、相分離をきたす。

本発明の印刷インキは、前記薬剤含有プラスチック粉粒体の他に、粉粒体を対象物に固着すべく、天然樹脂または各種の合成樹脂を含有させることができる。

更に必要に応じて、着色剤（染料または顔料等）および他の配合剤を含有させることもできる。

これらの樹脂、着色剤、配合剤等は通常の印刷インキに使用されているものでよい。

薬剤含有熱可塑性

プラスチック粉粒体	5～60 重量%
樹脂	5～40 重量%
溶剤または水	0～80 重量%
着色剤	0～40 重量%
配合剤	0～15 重量%

【作用】

本発明の印刷インキは、薬剤含有プラスチック粉粒体を配合しているので、薬剤が無駄に蒸発揮散する事がない。

また、粉粒体用プラスチックおよび薬剤の種類や粉粒体の粒径などを適宜に選択することにより、薬剤が徐々に浸出し放散されるので、薬剤の効果は均一かつ適正に調整され得るのみならず、含有されている薬剤の最後に至るまで長期に効果が持続する。

【実施例】

以下に本発明を実施例により更に具体的に詳述する。

(実施例1)

下記配合の原料を混合、分散して、香料入りのグラビア印刷インキを製造した。

着色顔料	5 重量%
塩化ビニル／酢酸ビニル	
共重合体樹脂	9 重量%
可塑性（ジオクチルフタレート）	2 重量%
メチルエチルケトン	17 重量%
メチルイソブチルケトン	10 重量%
トルエン	17 重量%
香料含有熱可塑性	
プラスチック粉体	40 重量%

上記香料含有熱可塑性プラスチック粉体は市販のレモン系調合香料を50重量%含有した400メッシュバスのエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂の粉体である。

上記配合のグラビア印刷インキを用いて塩化ビニルフィルムにグラビア印刷を施したが、印刷性には何等問題はなかった。印刷物を3カ月間室内に放置したところ、香りの強さは若干弱くなった

壁紙にベタ印刷を行なったが、印刷性には何等問題がなかった。

なお、約20m²の事務用応接室の壁全体にこの壁紙を貼り、タバコ臭等の消臭効果を試験したが少なくとも6カ月間、その効果が認められた。

(実施例3)

下記配合の原料を混合、分散して、防虫剤入りのフレキソ印刷インキを製造した。

水	32.0 重量部
アンモニア（26%水）	1.0 重量部
可塑性剤・安定剤	1.0 重量部
消泡剤	0.1 重量部
ロジン変性マレイン酸樹脂	
（酸価13～14°）	11.0 重量部
アクリルエマルジョン	
（固体分35%）	8.0 重量部
着色顔料	12.0 重量部
防虫剤含有熱可塑性	
プラスチック粉体	35.0 重量部

が、3カ月前と変わらぬ香気を充分に感じることができた。

また、印刷直後にこのインキの上からアクリル樹脂および2液反応型ウレタン樹脂をグラビア印刷により保護コーティングしたところ、香りの持続性は更に良好になった。

(実施例2)

下記配合の原料を混合、分散して、消臭剤入りのグラビア印刷インキを製造した。

アクリルエマルジョン	59.4 重量%
消泡剤	0.1 重量%
防虫・防腐剤	0.5 重量%
消臭剤含有熱可塑性	
プラスチック粉体	40.0 重量%

上記消臭剤含有熱可塑性プラスチック粉体は、消臭剤（商品名：バイオダッシュ、大阪曹達製および鶴東京生化学研究所製）を40重量%含有した70メッシュバスのエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂の粉体である。

上記配合グラビア印刷インキを用いて不織布製

前記防虫剤含有熱可塑性プラスチック粉体は、防虫剤（商品名：ビナミン・フォルテ、住友化学工業製）を30%含有した300メッシュバスのエチレン-酢酸ビニル共重合体の粉体である。

上記配合のフレキソ印刷インキをザーンカップNo. 3にて15秒に水で稀釈し、片艶晒しクラフト紙に全面または図柄のフレキソ印刷を施したところ、印刷性には問題はなく、防虫効果の良い製袋用印刷紙を得ることができた。

(比較例1)

実施例1において香料含有熱可塑性プラスチック粉体40重量部の代わりに、市販のレモン系調合香料20重量部を用いた香料入りグラビア印刷インキを製造した。

このインキを用いて、塩化ビニルフィルムにグラビア印刷を行なったが、印刷工程中の乾燥時に放香が著しく、工場内にレモンの香りが充満した。

得られた印刷物の香りは弱く、室内放置1週間後には殆ど香りが感じられなかった。

(比較例2)

市販のレモン系調合香料40重量部およびゼラチン60重量部を用いて、ゼラチンを壁材とするマイクロカプセルを調製し、この香料入りマイクロカプセル50重量部を、実施例1における香料含有熱可塑性プラスチック粉体40重量部の代わりに用いて香料入りの印刷インキを製造した。

この印刷インキを用いて塩化ビニルフィルムに印刷したが、マイクロカプセルの粒径が大きいためグラビア印刷ができず、シルクスクリーン印刷によってようやく印刷することができた。

印刷物は殆ど香りがせず、爪で摩擦すると辛うじて発香したが、香りは1カ月程は持続しなかった。

(比較例3)

比較例2において、市販のレモン系調合香料にゼラチンを膨潤させる界面活性剤1重量部を添加して、同様に香料入り印刷インキを製造した。

このインキを用いて塩化ビニルフィルムにシルクスクリーン印刷を行なった。

後操作をする必要はなく、それ自体が薬剤の効果を発揮する。また、粉粒体の粒径も適正な大きさなので、含有されている薬剤が最後に至るまで発現し、かつ徐々に香気が浸出してくるので薬効の寿命が長い。また、印刷インキの印刷適性も良好である。

印刷物はマイクロカプセルを破壊しなくても発香したが、その香りは弱く、殆ど実用に供し得なかった。

(比較例4)

比較例2において、ゼラチンの代わりにサイクロデキストリンを用いて、サイクロデキストリンによる市販のレモン系調合香料の包接化合物を作り、この香料包接サイクロデキストリンを用いて香料入り印刷インキを製造した。

サイクロデキストリンの粒径が大きいため、シルクスクリーン印刷を行なったが、サイクロデキストリンが熱で破壊されるために、印刷工程の乾燥時に放香が著しく、工場内にレモンの香りが充満した。

印刷直後はかなり香りが強かったが、3カ月後には香りは殆ど消失した。

〔発明の効果〕

上述のように、本発明の印刷インキは、薬剤含有プラスチック粉粒体を配合しているので、従来のようにマイクロカプセルの破壊のような特別な

特許出願人 日本石油化学株式会社

同上 株式会社昭和インク工業所

代理人 弁理士 前島 肇